

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-145386

(43)Date of publication of application : 24.05.1994

(51)Int.CI.

C08J 7/04
C08G 61/12
C08G 73/00
H01B 1/12

(21)Application number : 04-323644

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 09.11.1992

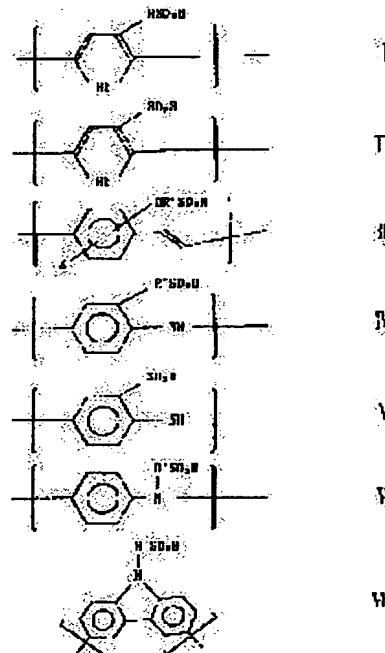
(72)Inventor : IKENOUE YOSHIAKI
TOMOSAWA HIDEKI

(54) CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composite material good in processability, free of delamination and high in conductivity by forming on the surface of a support a conductive polymer film having an excellent flexibility and contg. a specific water-soluble conductive polymeric compd.

CONSTITUTION: A conductive polymer film is formed on the surface of a support. The film contains a water-soluble conductive high molecular compd. having a mol. wt. of at least 2000 and contg. as recurring units at least one kind of structural units selected from among those of formula I, II, III, IV, V, VI, and VII wherein Ht is NH, S, or O; R is R' or OR'; R' is a bivalent linear or branched 1-10C hydrocarbon group or a bivalent hydrocarbon group contg. an ether bond; and Z is OR' SO₃H, H, OH, or OR'H. The resulting conductive composite material exhibits a high conductivity due to the action of the sulfo groups contained in the molecule of the conductive polymeric compd. even without addition thereto of any external dopant, and can arbitrarily be varied in surface resistance by using an external dopant.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3184642

[Date of registration] 27.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145386

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 7/04	D			
C 08 G 61/12	N L J	8215-4 J		
73/00	N T B	9285-4 J		
H 01 B 1/12	Z	7244-5 G		

審査請求 未請求 請求項の数 5(全 15 頁)

(21)出願番号 特願平4-323644

(22)出願日 平成4年(1992)11月9日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 池ノ上 芳章

東京都大田区多摩川2-24-25昭和電工株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 友澤 秀喜

東京都大田区多摩川2-24-25昭和電工株式会社総合技術研究所内

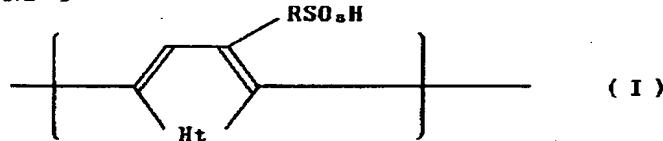
(74)代理人 弁理士 菊地 精一

(54)【発明の名称】導電性複合材料およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】疎水性材料または親水性材料支持体上に、一般式(I)

【化1】



(HtはNH、SまたはO、RはR'またはOR'、R'は炭素数1~10の二価の炭化水素基で示される構造単位を含みかつ分子量が2000以上の高分子化合物を含有する導電性膜を形成させた導電性複合材料。

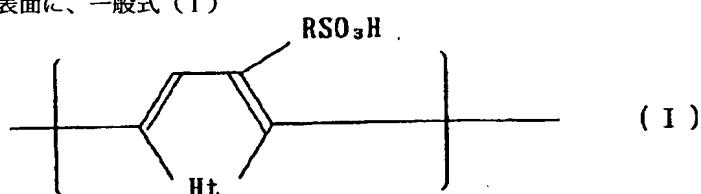
【効果】支持体上の導電性膜は可撓性、加工性が良く、膜の剥離がなく、外部からのドーパントを加えなくとも高い電気伝導度を示し、更に外部ドーパントを用いることにより表面抵抗を調整できる。

1

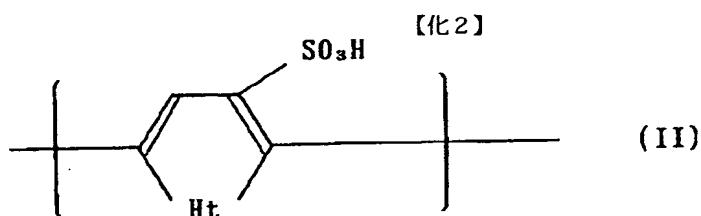
2

【特許請求の範囲】

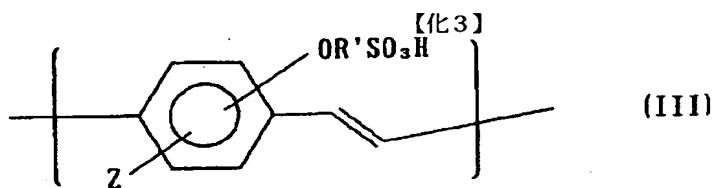
【請求項1】 支持体の表面に、一般式(I)



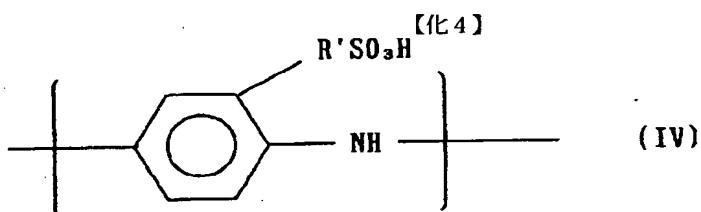
一般式(II)



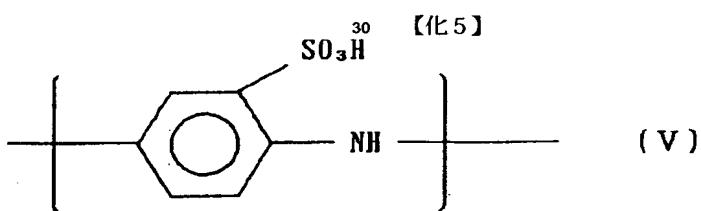
一般式(III)



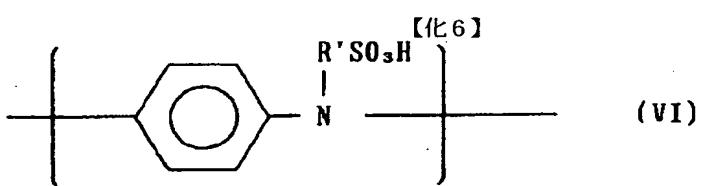
一般式(IV)



一般式(V)

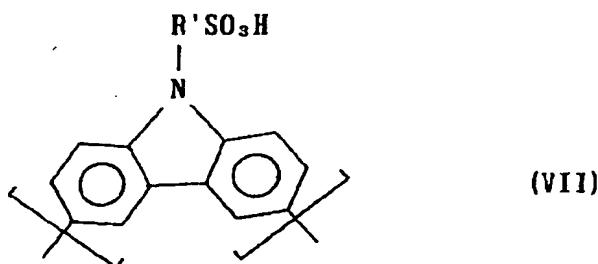


一般式(VI)



および一般式(VII)

【化7】



(式中、HtはNH、SまたはO、RはR'またはO
R'、R'は炭素数1～10の線状または枝分かれのある二価の炭化水素基またはエーテル結合を含む二価の炭化水素基、ZはOR'SO₃H、H、OHまたはOR'Hをそれぞれ表す)で示される構造単位の少なくとも一つを繰り返し単位として含みかつ分子量が2000以上

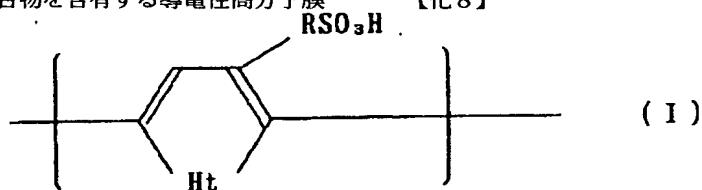
の水溶性導電性高分子化合物を含有する導電性高分子膜

を形成させたことを特徴とする導電性複合材料。

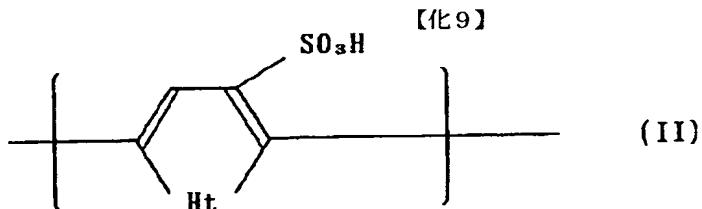
【請求項2】 水溶性導電性高分子化合物が、一般式(1)乃至(VII)で示される構造単位の少なくとも一つを繰り返し単位として10モル%以上含む重合体である請求項1記載の導電性複合材料。

【請求項3】 一般式(1)

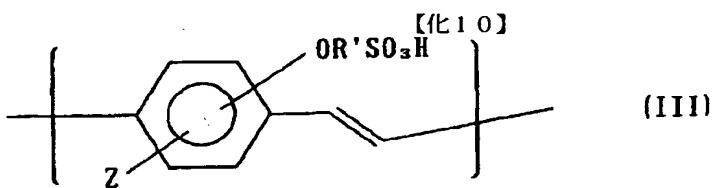
【化8】



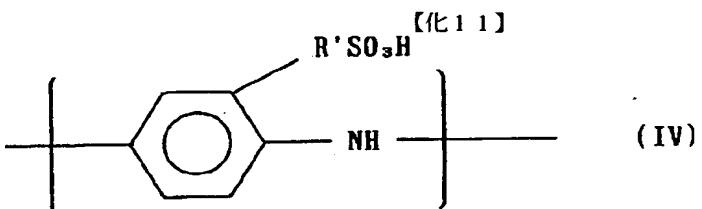
一般式(II)



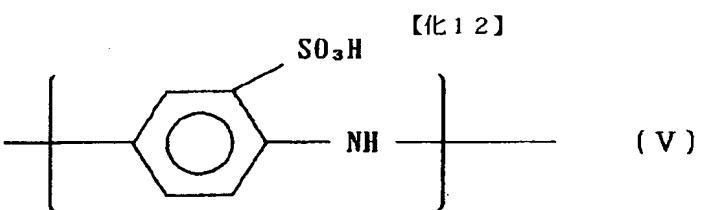
一般式(III)



一般式(IV)



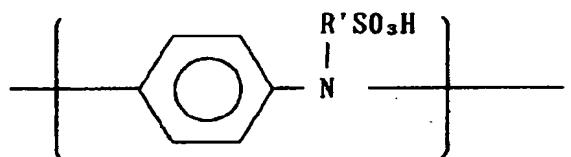
一般式(V)



一般式(VI)

50 【化13】

5

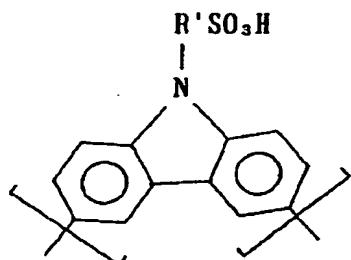


6

(VI)

および一般式(VII)

【化14】



(VII)

(式中、H t は NH、S または O、R は R' または O
R'、R' は炭素数 1 ~ 10 の線状または枝分かれのある二価の炭化水素基またはエーテル結合を含む二価の炭化水素基、Z は OR'SO₃H、H、OH または OR'H をそれぞれ表す) で示される構造単位の少なくとも一つを繰り返し単位として含みかつ分子量が 2000 以上の水溶性導電性高分子化合物を含有する水溶液を支持体に塗布し乾燥させることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の導電性複合材料の製造方法。

【請求項 4】 水溶性導電性高分子化合物を含有する水溶液が、他の水溶性高分子化合物を含んでおり、水溶性導電性高分子化合物が、かかる高分子混合物の少なくとも 10 重量% 以上である請求項 3 記載の導電性複合材料の製造方法。

【請求項 5】 水溶性導電性高分子化合物を含有する水溶液に界面活性剤を配合する請求項 3 または 4 記載の導電性複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、導電性複合材料とその製造方法に関するもので、更に詳しくは、疎水性材料、その表面を親水性処理した疎水性材料または親水性材料支持体上に水溶性の導電性高分子膜を形成させた導電性複合材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、電気伝導度の低い高分子材料などの材料からなる支持体に導電性を付与する方法として、導電性物質、例えば、金属粉末、金属酸化物粉末、カーボンブラック、カーボン繊維、金属繊維、導電性高分子粉末、導電性高分子繊維等を支持体中に分散する方法や、支持体上に導電性物質を真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により物理的に積層する方法、あるいは化学反応法、熱分解法、スプレー法、メッキ法、コーティング法、ラミネート法等により導電性物質を積層するなどが知られている。

【0003】 導電性物質として導電性高分子化合物を用い、導電性複合体とするときは、非導電性のプラスチックフィルム上に金属あるいは金属酸化物の層を介してポリチオフェンまたはその誘導体の薄膜を積層したポリチオフェン複合体フィルム（特開昭 61-8344 号参照）とする方法、重合性複素環式单量体を支持体の内部および／または表面で化学的に酸化重合させて導電性重合体を形成させて導電性複合材料とする製造方法（特開昭 61-197636 号参照）、有機溶媒に複素環式重合体を溶解した溶液から溶剤を除去することによる導電性製品の形成方法（特開昭 61-278526 号参照）などが知られている。

【0004】 上述した導電性複合体の製造方法において、導電性物質を支持体中に分散する方法は、導電性を必要な程度に維持するためには一定量以上の導電性物質を分散させる必要があるため、支持体の機械的強度、可撓性、製膜性が損なわれてしまうという欠点がある。また、支持体表面に導電性物質を物理的または化学的に積層させる方法は、支持体の種類、特性、形状あるいは導電性物質の種類などにより制限があるほか、導電層の接着性が悪く剥離しやすい、導電層が不均一で大面積化が困難、設備投資、ランニングコストが大きいなどの欠点がある。

【0005】 これらの方法のうちコーティング法は支持体表面に導電層を形成する溶液を塗工する方法であるが、大面積化、コストの面で有利であるものの、導電体溶液の粘度、支持体の形状、表面状態などによる制限を受けるという問題がある。

【0006】 また導電性物質として、外部からドーパントを付与することにより導電性を付与する導電性高分子化合物を用いる場合には、ドーパントが脱離し易いため脱ドープによって導電性が維持できないという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上述

50

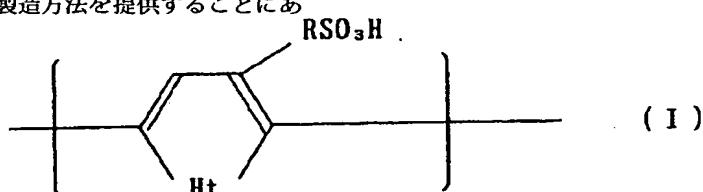
した従来技術の問題点を解決し、支持体の種類、特性、形状に係わらず支持体上に該支持体より電気伝導度が高くしかも可撓性の、水溶性導電性高分子化合物を含む被膜を付着性よく形成することにより、支持体の導電化を可能とし、さらに経時的に安定な表面導電性を有する導電性複合材料およびその製造方法を提供することにあ

る。

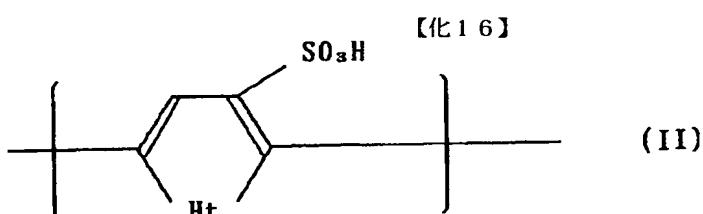
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、支持体の表面に、一般式(I)

【化15】

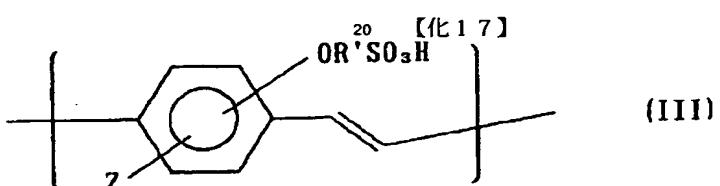


一般式(II)



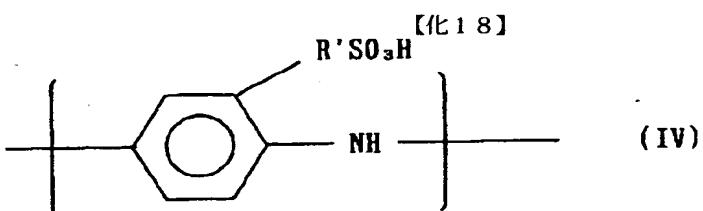
【化16】

一般式(III)



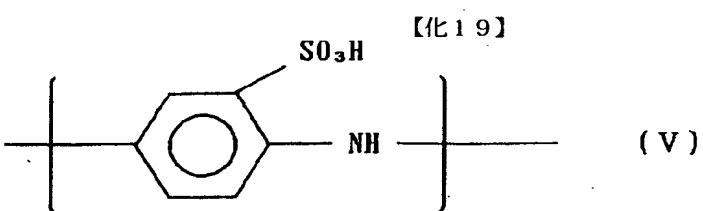
【化17】

一般式(IV)



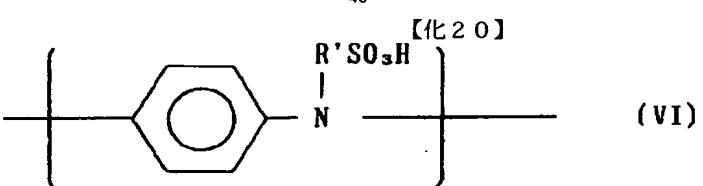
【化18】

一般式(V)



【化19】

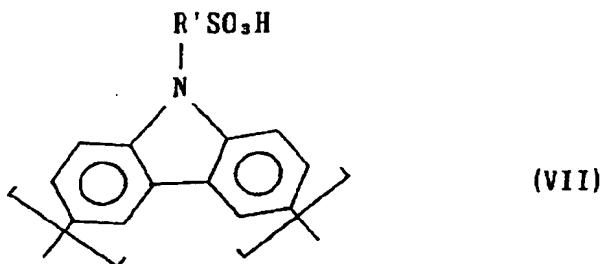
一般式(VI)



40
【化20】

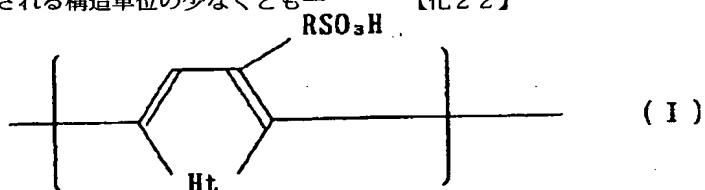
および一般式(VII)

【化21】

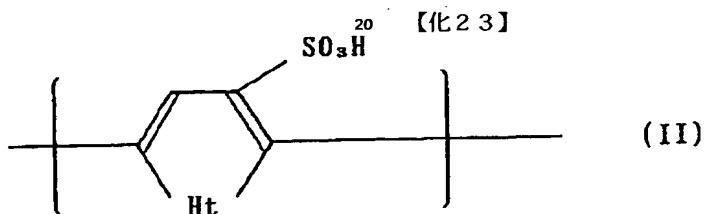


(式中、HtはNH、SまたはO、RはR'またはO
R'、R'は炭素数1～10の線状または枝分かれのあ
る二価の炭化水素基またはエーテル結合を含む二価の炭
化水素基、ZはOR'SO₃H、H、OHまたはOR'
Hをそれぞれ表す)で示される構造単位の少なくとも一

つを繰り返し単位として含みかつ分子量が2000以上
の水溶性導電性高分子化合物を含有する導電性高分子膜
を形成させたことを特徴とする導電性複合材料および、
一般式(I)
【化22】

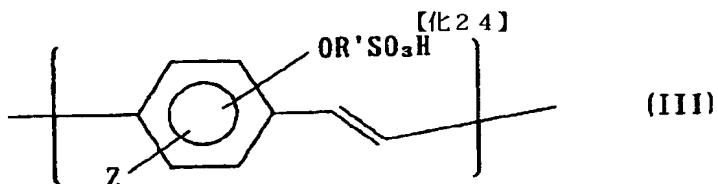


一般式(II)



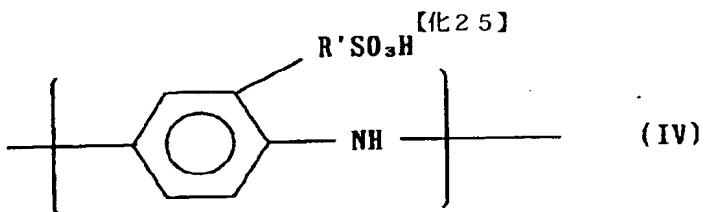
【化23】

一般式(III)



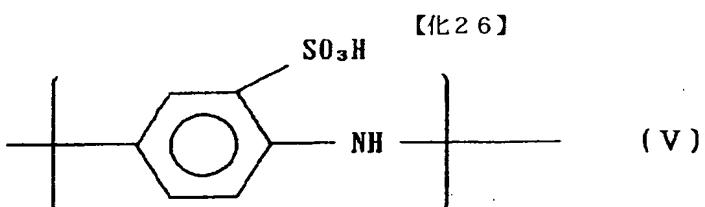
【化24】

一般式(IV)



【化25】

一般式(V)

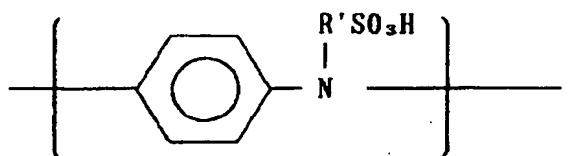


【化26】

一般式(VI)

【化27】

11

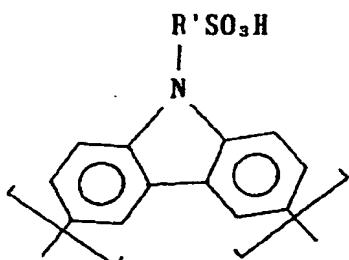


12

(VII)

および一般式(VII)

【化28】



(式中、H_tはNH、SまたはO、RはR'またはO²⁻、R'は炭素数1～10の線状または枝分かれのある二価の炭化水素基またはエーテル結合を含む二価の炭化水素基、ZはOR'SO₃H、H、OHまたはOR'Hをそれぞれ表す)で示される構造単位の少なくとも一つを繰り返し単位として含みかつ分子量が2000以上の水溶性導電性高分子化合物を含有する水溶液を支持体に塗布し乾燥させることを特徴とする導電性複合材料の製造方法を開発することにより上記の目的を達成した。

【0009】本発明は、本発明に係る水溶性の導電性高分子化合物を含む被膜を支持体表面に形成することにより、高い電気伝導度を有し、それを長期的に維持することが可能な導電性複合材料を提供するものである。また該水溶性導電性高分子化合物を含有する水溶液は、他の水溶性高分子化合物を含む高分子混合物水溶液であっても良く、更に界面活性剤を加えたり、疎水性の支持体表面に親水性処理を行うことなどにより、従来水溶性の導電性高分子化合物を塗布することが困難であった疎水性支持体から容易に導電性複合材料を製造することが可能になった。

【0010】本発明の導電性複合材料において用いられる水溶性導電性高分子化合物とは、前記一般式(I)乃至(VII)で示される構造単位の少なくとも一つを繰り返し単位として含みかつ分子量が2000以上の水溶性導電性高分子化合物である。該水溶性導電性高分子化合物とは、前記一般式(I)乃至(VII)で示される構造単位のいずれか一つを繰り返し単位とする単独重合体であっても、あるいは該構造単位の少なくとも一つを繰り返し単位として10モル%以上を有し、他の繰り返し単位を含み、かつ分子量が2000以上の共重合体からなる水溶性導電性高分子化合物であっても良い。

【0011】一般式(I)乃至(VII)で示される構造単位とは、例えば、ピロール、チオフェン、フラン、セレノフェン、テルルフェンなどの、二価の5員環式複素環基に直接あるいは線状または分岐状のアルキレン基等を

介してスルホン酸基が置換したπ電子共役系高分子鎖の繰り返し単位(一般式(II)あるいは(I))、ベンゼン環に線状または分岐状のアルキレンオキシ基等を介してスルホン酸基が置換したフェニレンビニレン構造を有するπ電子共役系高分子鎖の繰り返し単位(一般式(II-I))あるいはアニリンのベンゼン環に直接あるいは線状または分岐状のアルキレン基等を介してスルホン酸基が置換したポリアニリン誘導体の繰り返し単位(一般式(V)あるいは(IV))、アニリンの窒素原子に線状または分岐状のアルキレン基等を介してスルホン酸基が置換したポリアニリン誘導体の繰り返し単位(一般式(V-I))、カルバゾール基の窒素原子に線状または分岐状のアルキレン基等を介してスルホン酸基が置換したポリカルバゾール誘導体の繰り返し単位(一般式(VII))などを表す。なお、これら式中、H_tはNH、SまたはO、RはR'またはOR'、R'は炭素数1～10の線状または枝分かれのある二価の炭化水素基またはエーテル結合を含む二価の炭化水素基、ZはOR'SO₃H、H、OHまたはOR'Hをそれぞれ表す。

【0012】本発明の導電性複合材料において用いられる水溶性導電性高分子化合物が共重合体の場合には、上記一般式(I)乃至(VII)で示される構造単位以外の繰り返し単位として、ビニレン、チエニレン、ピロリレン、フェニレン、イミノフェニレン、イソチアナフテニレン、フリレン、カルバゾリレンおよびこれらの置換誘導体構造が挙げられる。

【0013】かかる共重合体においては、上記一般式(I)乃至(VII)で示される構造単位以外の繰り返し単位は、共重合体組成中のモル分率として0.9未満、即ち重合体の繰り返し単位として90モル%未満であることが好ましく、それ以上の場合には重合体の共重合組成にもよるが、多くの場合水溶性を示さなくなるなどの理由から本発明に係る水溶性の導電性高分子化合物として好ましくない。

【0014】分子量が2000未満の低分子の化合物で

あっては、可撓性の導電性高分子化合物被膜を付着性よく形成させることができず、高分子自体の導電性も小さく好ましくない。

【0015】本発明の一般式(I)及び(II)の構造単位を繰り返し単位として含む水溶性の導電性高分子化合物としては、例えば3-スルホ-2, 5-チエニレン、3-スルホメチル-2, 5-チエニレン、3-スルホエチル-2, 5-チエニレン、3-スルホプロピル-2, 5-チエニレン、3-スルホブチル-2, 5-チエニレン、3-スルホヘキシル-2, 5-チエニレン、3-スルホヘプチル-2, 5-チエニレン、3-(2-メチル-3-スルホプロピル)-2, 5-チエニレン、3-(2-メチル-4-スルホブチル)-2, 5-チエニレン、3-スルホメトキシ-2, 5-チエニレン、3-スルホエトキシ-2, 5-チエニレン、3-スルホブトキシ-2, 5-チエニレン、3-(2-スルホエトキシエチル)-2, 5-チエニレン、3-(2-スルホプロポキシエチル)-2, 5-チエニレン、3-(2-スルホエトキシエトキシ)-2, 5-チエニレン、3-(3-スルホプロポキシエトキシ)-2, 5-チエニレン、3-スルホ-2, 5-フリレン、3-スルホメチル-2, 5-フリレン、3-スルホエチル-2, 5-フリレン、3-スルホブチル-2, 5-フリレン、3-スルホベンチル-2, 5-フリレン、3-スルホヘキシル-2, 5-フリレン、3-スルホ-2, 5-ピロリレン、3-スルホメチル-2, 5-ピロリレン、3-スルホエチル-2, 5-ピロリレン、3-スルホブチル-2, 5-ピロリレン、3-スルホベンチル-2, 5-ピロリレン等の二価の5員環式複素環基からなる構造単位を繰り返し単位として含有する高分子化合物を例示できる。

【0016】一般式(III)の構造単位を繰り返し単位として含む水溶性の導電性高分子化合物としては、例えば2-メトキシ-5-スルホプロポキシ-1, 4-フェニレンビニレン、2-エトキシ-5-スルホプロポキシ-1, 4-フェニレンビニレン、2-プロポキシ-5-スルホプロポキシ-1, 4-フェニレンビニレン、2-ブトキシ-5-スルホプロポキシ-1, 4-フェニレンビニレン、2, 5-ビス(スルホプロポキシ)-1, 4-フェニレンビニレン、2, 5-ビス(スルホエトキシ)-1, 4-フェニレンビニレン、2, 5-ビス(スルホブトキシ)-1, 4-フェニレンビニレン、5-スルホエトキシ-1, 4-フェニレンビニレン、5-スルホプロポキシ-1, 4-フェニレンビニレン、5-スルホブトキシ-1, 4-フェニレンビニレン、5-スルホペンチルオキシ-1, 4-フェニレンビニレン等の構造単位を繰り返し単位として含有する高分子化合物を例示できる。

【0017】一般式(IV)の構造単位を繰り返し単位として含む水溶性の導電性高分子化合物としては、例えば2-スルホエチル-1,4-イミノフェニレン、2-スルホプロピル-1,4-イミノフェニレン、2-スルホブチル-1,4-イミノフェニレン、2-スルホベンチル-1,4-イミノフェニレン、2-スルホヘキシル-1,4-イミノフェニレン、2-スルホヘプチル-1,4-イミノフェニレン、2-(2-メチル-3-スルホプロピル)-1,4-イミノフェニレン、2-(2-メチル-4-スルホブチル)-1,4-イミノフェニレン等の構造単位を繰り返し単位として含有する高分子化合物を例示できる。

【0018】一般式(V)の構造単位を繰り返し単位として含む水溶性の導電性高分子化合物としては、例えば2-スルホ-1,4-イミノフェニレンを繰り返し単位として含有する高分子化合物が例示できる。

【0019】一般式(VI)の構造単位を繰り返し単位として含む水溶性の導電性高分子化合物としては、例えば、N-スルホエチル-1、4-イミノフェニレン、N-スルホプロピル-1、4-イミノフェニレン、N-スルホブチル-1、4-イミノフェニレン、N-スルホペニチル-1、4-イミノフェニレン、N-スルホヘキシル-1、4-イミノフェニレン、N-スルホヘプチル-1、4-イミノフェニレン、N-(2-メチル-3-スルホプロピル)-1、4-イミノフェニレン、N-(2-メチル-4-スルホブチル)-1、4-イミノフェニレン等の構造単位を繰り返し単位として含有する高分子化合物が例示できる。

【0020】一般式(VII)の構造単位を繰り返し単位として含む水溶性の導電性高分子化合物としては、例えばN-スルホメチル-3, 6-カルバゾリレン、N-スルホエチル-3, 6-カルバゾリレン、N-スルホプロピル-3, 6-カルバゾリレン、N-スルホブチル-3, 6-カルバゾリレン、N-スルホペンチル-3, 6-カルバゾリレン、N-スルホヘキシル-3, 6-カルバゾリレン、N-スルホヘプチル-3, 6-カルバゾリレン、N-(2-メチル-3-スルホプロピル)-3, 6-カルバゾリレン、N-(2-メチル-4-スルホブチル)-3, 6-カルバゾリレン、N-(2-スルホエトキシエチル)-3, 6-カルバゾリレン、N-(3-スルホプロポキシエチル)-3, 6-カルバゾリレン、N-(2-スルホエトキシエトキシエチル)-3, 6-カルバゾリレン等の構造単位を繰り返し単位として含有する高分子化合物が例示できる。

【0021】本発明において支持体表面に塗布するため
に用いられる水溶性導電性高分子化合物を含有する水溶
液は他の水溶性高分子を含有する混合液であっても良
い。かかる他の水溶性高分子としては例えばポリビニル
アルコール(PVA)、セルロース系の親水性高分子、
ポリアクリラルアミドあるいはアクリラルアミド共重合体、

ポリアクリル酸、あるいはアクリル酸共重合体等が例示できる。該混合液を用いる場合、水溶性導電性高分子化合物の配合量は良好な導電性の確保のためには少なくとも混合液中の高分子中の10重量%以上にしなければならない。

【0022】本発明において用いられる支持体とは、水溶性の導電性高分子膜の電気伝導度より低い電気伝導度を有するもので、表面に塗膜を形成できるものならばいかなるものでもよく、親水性高分子支持体、疎水性高分子支持体、セラミックス、セメント、硝子性無機物、木材、ダンボール類または紙類等をあげることができるが、表面が親水性である支持体であれば一層好適に使用することができる。

【0023】親水性高分子支持体としては、例えば、PVA、セルロース系の親水性高分子、またはナフィオンなどのカチオンあるいはアニオンを有するイオン交換膜等が挙げられ、また疎水性高分子支持体としては、例えばポリオレフィン類（エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの炭素数2～10のα-オレフィンの単独もしくは共重合体）、ポリスチレン、ポリフタ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、アクリロニトリルバジエンスチレン共重合樹脂（ABS）、ポリパラフェニレンスルフィド（PPS）、ポリメチルメタクリレート（PMMS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ナイロン-6、ポリビニルカルバゾール、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル類（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート）等の熱可塑性樹脂が挙げられるが、この限りではない。支持体の形状としては、フィルム、シート、ファイバー、成形体、粒状物等を挙げができるがこの限りではない。

【0024】本発明の導電性複合材料は、前記一般式(1)乃至(VII)で示される構造単位の少なくとも一つを繰り返し単位として含む水溶性導電性高分子化合物を含有する水溶液を、前記支持体の表面に塗布した後、乾燥することによって得られる。塗布とは、表面に膜を形成する操作であればよいが、本発明においては、ディップ法、キャスト法などのコーティング法、スプレー法またはバーコーターを用いて塗布する方法などを用いて、簡便に支持体表面に水溶性導電性高分子膜を形成することが可能である。

【0025】支持体表面に塗布するために用いるかかる導電性高分子化合物の濃度は、塗布を行うに際し支障のない濃度であれば特に限定されるものではなく、例えば0.01重量%から極粘稠な水溶液として用いることができる。更に、高濃度であって該高分子化合物が均一なゲル状で存在する水性液であっても使用可能である。

【0026】従来、水溶性の導電性高分子化合物を水溶液の状態で支持体の表面に塗布する場合、表面が親水性

の支持体には比較的容易に塗膜を形成することが出来るが、表面が疎水性の支持体上に、均一に接着性良く塗膜を形成することは困難であった。

【0027】本発明に係る水溶性導電性高分子化合物は、化合物自体がポリソープ的な界面活性作用を有するため、疎水性の高い支持体表面においても単独で均一に塗布することが可能である。また、疎水性支持体によつては水溶性の導電性高分子化合物に対してイオン性または非イオン界面活性剤を単独、または適當な割合で混合し使用することによって、より好適に疎水性支持体表面に水溶性の導電性高分子膜を作成することが可能になった。この場合1種類もしくは複数の界面活性剤を前記水溶性の導電性高分子化合物に対して重量比で0.001～20倍量、好ましくは0.005～5倍量、更に好ましくは0.01～1倍量含有させることにより、水溶性導電性高分子化合物の塗膜の形成が可能となった。ここで界面活性剤の含量が0.001倍量未満であると接着性が悪くなり、20倍量よりも多いと導電性が阻害され、機械的強度も低下する。

【0028】界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、および非イオン界面活性剤などが使用できるが、酸型のアニオン界面活性剤と非イオン界面活性剤がより好適に使用できる。酸型のアニオン界面活性剤としては、例えばラウリル硫酸、ジオクチルサクシン硫酸、ミリスチル硫酸、ステアリル硫酸等のアルキル硫酸または、ラウリルスルホン酸、ジオクチルサクシンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ミリスチルスルホン酸、ケリルベンゼンスルホン酸、ステアリルスルホン酸等のアルキル及びアリールスルホン酸等が挙げられる。また、非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどが挙げられる。特に、スルホン酸等の水溶液中でプロトン放出する酸型の界面活性剤を使用した場合は、本発明の複合材料の水溶性導電性高分子化合物が脱ドープされてしまうのを防ぎ、導電性を長く維持させる効果が高くなる。

【0029】さらにまた、前記界面活性剤の併用以外の方法として、支持体表面を物理的、および/または化学的に親水性処理をすることにより、本来疎水性の強い支持体表面に水溶性の導電性高分子膜を容易に作成することができる。

【0030】疎水性支持体の水に対する濡れ性を改善し、表面を親水性にする方法としては、物理化学的な方法として、表面のコロナ放電処理、プラズマ酸化、紫外線照射または電子線照射等による表面酸化方法などがある。また、化学的な方法としては薬液等による表面の酸化、還元反応処理方法も行われる。さらには、各種薬剤、例えばシランカップリング剤、モノアルコキシ・チタネートカップリング剤、ジルコネート系カップリング

剤またはアルミニート系カップリング剤等を塗布した後、前記物理化学的な表面処理を施して支持体表面にシランカップリング剤等を化学反応させることによって、支持体表面の濡れ性向上を図る方法が知られている。このように、支持体表面の濡れ性を改善する方法に関しては、例えば、接着（1987年第31巻9号423頁）、Macromolecules（1986年第19巻1804頁）、特開昭59-85466号公報、特開昭60-101124号公報、特開昭61-119768号公報、特開昭63-236285号公報等に記載されている方法を使用することが出来る。

【0031】また複合材料の工業的用途における要求性能から、前記の界面活性剤併用と支持体表面の親水性化との併用をあわせて行うことも行われる。

【0032】本発明に係る水溶性の導電性高分子化合物は置換基側鎖の末端にドーパントとして働くスルホン酸基を有するため、外部から化合物をドーパントとして加えて酸化または還元することなしに高い電気伝導度を示し、さらに脱ドープしにくいため電気伝導度を長期的に安定して維持するという特性を有する。電気伝導度は安定的に $10^{-8} \sim 10^3$ S/cm、さらに好ましくは $10^{-4} \sim 10^3$ S/cmを示すものであり、導電性複合材料の導電層として特に有効である。

【0033】本発明の導電性複合材料は、ドーピングなしでも高い電気伝導度を示すが、外部からドーピング操作を行うことによって更に電気伝導度を上げることも可能である。この場合、外部からのドーピング操作は、水溶性の導電性高分子化合物を含む導電性高分子膜を所望の支持体に被膜形成した後、化学的ドーピング、電気化学的ドーピングのいずれの方法を採用してもよい。また、これらは被膜を形成した後、例えば化学的ドーピング操作によって電気伝導度を変化させることも可能である。

【0034】化学的ドーピングを行う方法としては、ドーパントあるいはドーパントを含有するガスにさらす方法、あるいはこれらを含有する溶液に浸す方法等によって行われる。化学的ドーピングするドーパントとしては種々の電子受容性化合物および電子供与性化合物が使用され、例えばヨウ素、臭素の如きハロゲン類、五弗化ヒ素、五弗化アンチモン、四弗化珪素、五塩化磷、五

弗化磷、塩化アルミニウム、臭化アルミニウムおよび弗化アルミニウムの如き金属ハロゲン化物、硫酸、硝酸、フルオロ硫酸、トリフルオロメタン硫酸およびクロロ硫酸の如きプロトン酸、三酸化硫黄、二酸化窒素、ジフルオロスルフォニルパーオキシドの如き酸化剤、過塩素酸銀、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニル、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン、2,3-ジプロモ-5,6-ジシアノベンゾキノンやLi⁺、Na⁺、K⁺の如きアルカリ金属等、その他還元剤等を用いることができるが必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0035】一方、電気化学的にドーピングする方法としては、導電性複合材料を電気化学的セルを構成する電極とし、任意の電解質溶液中で酸化、あるいは還元を行うことによりドーピングができる。ここで、ドーパントとして利用できるものとしては、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、SbCl₆⁻の如きVa族の元素のハロゲン化物アニオン、BF₄⁻の如きIIIa族の元素のハロゲン化物アニオン、I⁻（I₃⁻）、Br⁻、Cl⁻の如きハロゲンアニオン、ClO₄⁻の如き過塩素酸アニオン等の陰イオン・ドーパントおよび、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺の如きアルカリ金属イオン、一般式 R₄M₁⁺ または R₃M₂⁺（式中、Rは線状または分岐状の炭素数1から10のアルキル基またはフェニル、ハロフェニル、アルキルフェニル等のアリール基、M₁は、N、PまたはAs、M₂はOまたはSを表す。）で示されるテトラアルキルアンモニウムイオン、テトラアルキルホスホニウムイオン、テトラアルキルアルセニウム、トリアルキルオキソニウム、トリアルキルスルホニウマイオン等の陽イオン・ドーパント等を挙げることができる。

【0036】

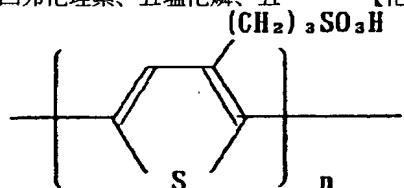
【実施例】本発明を実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を制限するものではない。

【0037】実施例に用いた水溶性導電性高分子化合物は、具体的には以下の式

(I a)

【化29】

(I a)

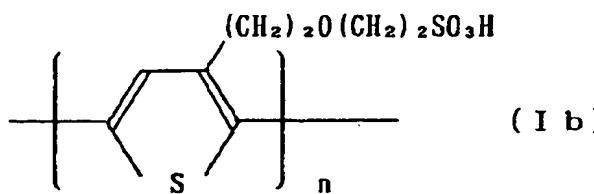


(I b)

【化30】

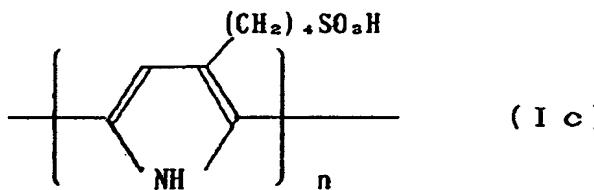
19

20



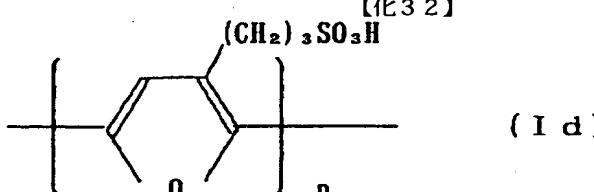
(I c)

【化31】



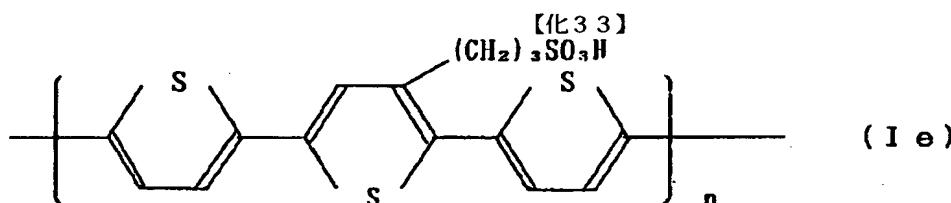
(I d)

【化32】



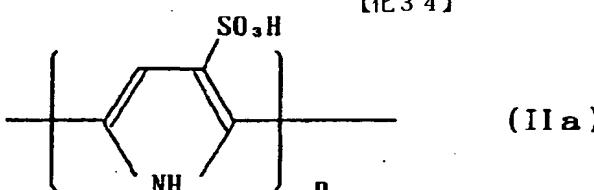
(I e)

【化33】



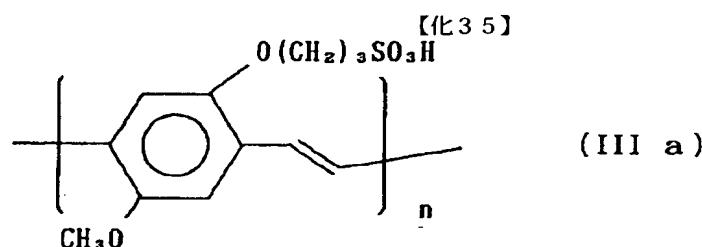
(II a)

【化34】



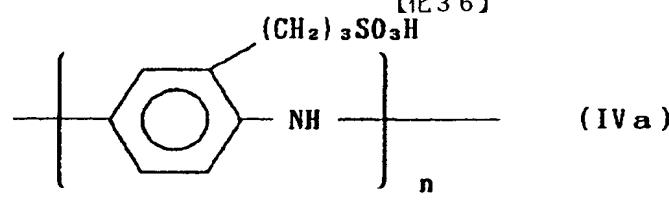
(III a)

【化35】

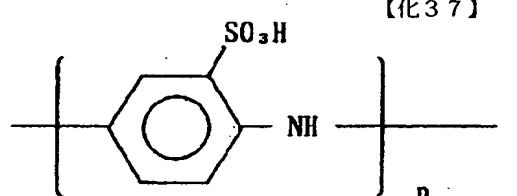


(IV a)

【化36】

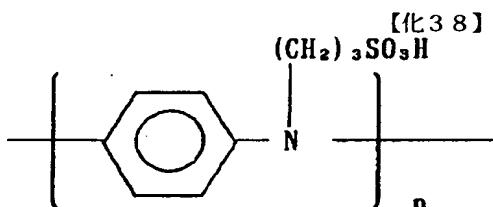


(V a)



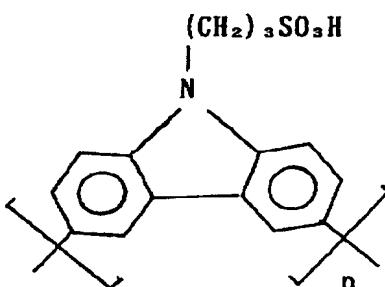
(V a)

(VI a)



(VI a)

および(VII a)



(VII a)

で示す化学構造で表される。

【0038】上記水溶性の導電性高分子化合物の製造方法および分子量を以下に示す。

【0039】ポリ[3-スルホプロピル-2, 5-チエニレン] (I a)

第39回高分子学会予稿集 (Polymer Preprints Japan) 第39巻、561頁 (1990年) に記載されている方法を用いて製造した。平均分子量は、 $M_w = 1 \times 10^5$ (フルラン換算GPC測定。以下同様) であった。但しGPCの測定条件等は、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティー、ケミカル・コミュニケーション (J. Chem. Soc., Chem. Commun.)、1990年、1694頁を参考にした。

【0040】ポリ[3-(2-スルホエトキシエチル)-2, 5-チエニレン] (I b)

市販のチオフェンエタノールからクロロエチルトリート等のアルコールを保護したハライドを反応させ、得られた(3-チエニルエチルオキシ)エチルトリートのトリル基を脱離して、(3-チエニルエチルオキシ)エタノールを得たのち、シンセチックメタルズ (Synthetic Metals)、第30巻、305頁 (1989年) に記載の方法でスルホン酸を導入し、得られたモノマーを(I a)と同様の方法を用いて重合して製造した。得られた化合物は、 $M_w = 3 \times 10^4$ 。

【0041】ポリ[3-(4-スルホブチル)-2, 5-ピロリレン] (I c)

ポリマーブリテン、ベルリン (Polymer Bulletin, Berlin) 第18巻、277頁 (1987年) に記載の方法を用いて、ピロール-3-(4-ブタンスルホン酸)ナトリウムを合成し、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー (Journal of American Chemical Society) 第109巻、1858頁 (1987年) 記載の方法と同様の方法で電解重合を行い、(I b)と同様の方法を用いてスルホン酸ナトリウム型からスルホン酸型に変換して製造した。 $M_w = 5 \times 10^4$ 。

【0042】ポリ[3-(3-スルホプロピル)-2, 5-フリレン] (I d)

市販の3-ブロモフランを原料にして、前記第39回高分子学会予稿集 (Polymer Preprints Japan) 第39巻、561頁 (1990年) に記載の方法を参考にして同様な方法で合成した。 $M_w = 2.5 \times 10^4$ 。

【0043】3-(3'-チエニル)プロパンスルホン酸とチオフェンとの共重合体 (I e)

ポリマーブリテン、ベルリン (Polymer Bulletin, Berlin) 第18巻、277頁 (1987年) に記載の方法を用いて、カリウム塩を合成した後、酸型に変換して製造した。 $M_w = 9 \times 10^3$ 。

【0044】ポリ[3-スルホ-2, 5-ピロリレン] (II a)

ポリマーコミュニケーション (Polymer Communication) 第32巻、412頁 (1991年) に記載されている方法を用いて製造した。 $M_w = 3 \times 10^4$ 。

30

40

40

50

【0045】ポリ [5-メトキシ-2-スルホプロポキシ-1, 4-フェニレンビニレン] (III a) プロセーディング・オブ・ザ・エーシーエス・ディビジョン・オブ・ポリメリック・マテリアルズ: サイエンス・アンド・エンジニアリング、ロサンゼルス、カリフォルニア州、米国 (Proceeding of The ACS Division of Polymeric Materials: Science and Engineering, Los Angeles, California, USA) 第59巻、第1164頁 (1988年、秋季大会) に記載の方法を用いて製造した。Mw = 1. 4 × 10⁵。

【0046】ポリ [2-(スルホプロピル)-1, 4-イミノフェニレン] (IVa) 特開昭63-39916号を参照して製造した。Mw = 8 × 10⁴。

【0047】ポリ [2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン] (Va) ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (Journal of American Chemical Society) 第112巻、2800頁 (1990年) に記載されている方法を用いて製造した。Mw = 2 × 10⁴。

【0048】ポリ [N-スルホプロピル-1, 4-イミノフェニレン] (VIa) ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティ、ケミカル・コミュニケーション (Journal of Chemical Society, Chemical Communication) 180頁 (1990年) に記載されている方法を用いて製造した。Mw = 4 × 10⁴。

【0049】ポリ [N-スルホプロピル-3, 6-カル

化合物	膜平均厚さ(μm)	表面抵抗(Ω/□)
(I a)	0. 05	2 × 10 ⁸
(I b)	0. 1	1 × 10 ⁷
(I c)	0. 03	3 × 10 ⁶
(III a)	0. 5	5 × 10 ⁶

【0052】(実施例2) ポリメチルメタクリルレート (PMMA) フィルム (厚さ 50 μm、面積 100 cm²) を支持体として、その表面上に 0. 1 重量% のデシルベンゼンスルホン酸を含んだ前記水溶性導電性高分子化合物 (I b) の 1 重量% 水溶液をスピンドルコーター (室温下、回転数 2000 rpm) を用いて製膜し、厚さ約 0. 03 μm の導電性高分子膜を形成した。該膜と支持体との密着性は良好で、表面抵抗値は 3 × 10⁷ Ω/□ であった。さらに化合物 (I b) と同様に、(IVa) 、

【0053】(V a) についても同様の方法で複合化を行った。

ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティ (Journal of Electrochemical Society) 137巻、900頁 (1990年) に記載されている方法を用いて製造した。平均分子量 Mw = 1 × 10⁴。

【0050】(実施例1) まずポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (厚さ 75 μm、面積 100 cm²) の表面にバーコーター #4 で有機シラン化合物 (アリルトリエトキシシラン; TEAS) の 5 重量% オクタン溶液を 2. 0 μm (有機シランとして 0. 1 μm) の膜厚で塗布し、5 分間風乾した後、Ar 等の不活性ガス中で 254 nm の紫外線 (0. 4 mW/cm²) を 20 分間その表面に照射し PET 表面を親水性化処理をした後、有機シラン膜をオクタンで洗浄除去した。この支持体表面上に、0. 1 重量% のラウリル硫酸を含んだ前記水溶性導電性高分子化合物 (I a) の 1 重量% 水溶液をスピンドルコーター (室温下、回転数 2000 rpm) を用いて製膜し、平均厚さ約 0. 05 μm の導電性高分子膜を形成した。得られた複合材料において、該膜と支持体との密着性は良好で、表面抵抗値 (抵抗測定装置はシンド静電気 (株) 製 MODEL HT-301) は 2 × 10⁶ Ω/□ であった。さらに化合物 (I a) と同様に、(I b)、(I c)、(III a) についても同様の方法で複合化を行い、得られた複合材料の導電性高分子膜の平均厚さおよび表面抵抗を測定した。測定結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

【0052】(実施例2) ポリメチルメタクリルレート (PMMA) フィルム (厚さ 50 μm、面積 100 cm²) を支持体として、その表面上に 0. 1 重量% のデシルベンゼンスルホン酸を含んだ前記水溶性導電性高分子化合物 (I b) の 1 重量% 水溶液をスピンドルコーター (室温下、回転数 2000 rpm) を用いて製膜し、厚さ約 0. 03 μm の導電性高分子膜を形成した。該膜と支持体との密着性は良好で、表面抵抗値は 3 × 10⁷ Ω/□ であった。さらに化合物 (I b) と同様に、(IVa) 、

(V a)、(VI a) についても同様の方法で複合化を行った。(VI a) による複合材料の表面抵抗性は 2 × 10¹⁰ Ω/□ であった。(VI a) による複合材料については気相中ヨウ素を作用させて化学的ドーピングを行った。得られた複合材料の導電性高分子膜の平均厚さ、表面抵抗を測定した。測定結果を表2に示す。

【0053】

【表2】

化合物	膜平均厚さ(μm)	表面抵抗(Ω/□)
(I b)	0.03	3×10^7
(IV a)	0.05	2×10^7
(V a)	0.02	5×10^6
(VI a)	0.05	1×10^7

【0054】(実施例3)高密度ポリエチレン(HDPE)フィルム(厚さ20μm、面積225cm²)にバーコーター#4を用い、有機シラン化合物としてアリルトリエトキシシラン(TEAS)の5重量%オクタン溶液を2.0μm(有機シランとして0.1μm)の膜厚で塗布し、5分間風乾した後、電子線を5.0Mrad照射して親水化処理を行った。得られた支持体表面に、前記水溶性導電性高分子化合物(I b)の2重量%水溶液をスピンドル(室温下、回転数1500rpm)を用いて製膜し、平均厚さ約0.15μmの導電性高分子膜を形成した。該膜と支持体との密着性は良好で、表面抵抗

10 値は約 7×10^6 Ω/□であった。更に、(I b)と同様に前記水溶性導電性高分子化合物(II a)及び(VII a)についても同様な方法で複合化を行った。複合材料の表面抵抗性は(II a)の場合 1×10^9 Ω/□、(VII a)の場合 3×10^{11} Ω/□であった。得られた(II a)及び(VII a)による複合材料は気相中臭素を作用させて化学的ドーピングを行った。得られた複合材料の導電性高分子膜の平均厚さ、表面抵抗を測定した。測定結果を表3に示す。

【0055】

【表3】

化合物	膜平均厚さ(μm)	表面抵抗(Ω/□)
(I b)	0.15	7×10^6
(II a)	0.1	1×10^9
(VII a)	0.2	5×10^6

【0056】(実施例4)実施例3と同様な方法で親水化処理した高密度ポリエチレン(HDPE)フィルム(厚さ20μm、面積225cm²)を支持体として、その表面に0.2重量%のドデシルベンゼンスルホン酸を含んだ前記水溶性の導電性高分子化合物(I d)の10重量%水溶液をスピンドル(室温下、回転数2000rpm)を用いて製膜し、厚さ約0.5μmの導電性高分子膜を形成した。該膜と支持体との密着性は良好で、その表面抵抗値は、約 2×10^{12} Ω/□であった。さらに、これを気相中ヨウ素を作用させて化学的ドーピングした結果、この複合材料の表面抵抗値は、約 2×10^4 Ω/□を示した。

【0057】(実施例5)実施例4と同様な方法を用いて前記水溶性導電性高分子化合物(I e)と高密度ポリエチレン(HDPE)フィルムの複合材料を作成した。導電性高分子膜とHDPEとの密着性は良好で、その表面抵抗値は、約 2×10^{14} Ω/□であった。さらに、気相中でヨウ素を作用させて化学的ドーピングした結果、複合材料の表面抵抗値は、約 2×10^7 Ω/□を示した。

【0058】(実施例6)親水性処理を行っていない高密度ポリエチレン(HDPE)フィルム(厚さ20μm、面積225cm²)を支持体として、この表面に30重量%の前記水溶性導電性高分子化合物(I a)を含

30 んだ含水ポリビニルアルコール(PVA)をバーコーターを用いて厚さ約20μmの導電性高分子膜を形成した。該膜と支持体との密着性は良好で、その表面抵抗値は、約 1×10^4 Ω/□であった。さらに、気相中でヨウ素を作用させて化学的ドーピングした結果、複合材料の表面抵抗値は、約 5×10^3 Ω/□を示した。

【0059】(実施例7)1重量%の前記水溶性導電性高分子化合物(I a)をナフィオン117(デュポン社製商品名)フィルム(厚さ100μm、面積225cm²)上にスピンドル(室温下、回転数2000rpm)を用いて製膜し、平均厚さ約0.05μmの導電性高分子膜を作成した。該膜と支持体との密着性は良好で、表面抵抗値は約 2×10^6 Ω/□を示した。実施例40 1～7において得られた導電性複合材料は、導電性高分子膜と支持体との密着性が良好で、高い表面抵抗値を示した。この表面抵抗値は空気中で約6か月以上にわたって極めて安定で、その変動値は20%以下であった。

【0060】

【発明の効果】本発明の導電性複合材料は、従来の導電性複合材料と比べて以下のようない点を有している。

① 水溶性の導電性高分子化合物を支持体表面に形成する導電性高分子膜に用いており、その導電性高分子化合物が可撓性がよいため、かかる膜を積層した後の複合材料においても加工性がよく、また加工操作によって支持

体から該膜が剥離することがない。

② 本発明において水溶性の導電性高分子化合物は分子内に存在するスルホン酸基の働きで、外部からドーパントを加えることなく高い電気伝導度を示し、また脱ドープが起こりにくいため、電気伝導度が長期的安定に維持できる。また外部から化学的にもしくは電気化学的手段によってドーピング、脱ドーピング操作ができ、任意に表面抵抗を変化させることもできる。

③ 導電性の低い支持体であっても浸漬法やキャスト法などの成膜法を用いることにより簡単にその表面を導電化することができ、また連続処理が可能で大面積の支持体を導電化でき、しかも設備コスト、ランニングコストが低い。

④ 本発明において、水溶性の導電性高分子化合物は、分子内に界面活性作用を与えるスルホン酸基を有するため、これまで水溶性化合物が塗布できなかった疎水性の強い支持体表面にも容易に塗布できる。また、水溶性の導電性高分子化合物に界面活性剤、特に酸型の界面活性剤を加えたり、支持体表面に親水性処理を行ったりすることによって、より好適に塗布することが可能になった。

【0061】本発明の導電性複合材料は以上のような特長を有し、広範な支持体に関して表面の導電化が可能であるので、写真フィルム用帯電防止材料等の帯電防止材料、電極、電磁波遮蔽材など幅広い用途に使用できる。